

## 酸化物系分散型鉄合金の研究

著者	宮崎 亨
号	94
発行年	1966
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8851">http://hdl.handle.net/10097/8851</a>

氏 名 (本籍)	宮 崎 亨 (岡山県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 9 4 号
学位授与年月日	昭和 4 1 年 4 月 1 3 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学 位 論 文 題 目	酸化物系分散型鉄合金の研究
論文審査委員	(主査) 教授 今 井 勇之進      教授 門 間 改 三 教授 幸 田 成 康      教授 金 子 秀 夫 教授 須 藤 一

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 I 章 序 論

高温で機械的強度のすぐれた合金の開発は高速熱機関の発達にともない強く要望されるようになった。高温で熱的に安定な金属酸化物を分散相とする分散型合金は高温における分散粒子の粗大化が現用の析出硬化型耐熱合金より少ない点で、この高温材料として注目されるものであり、  
<sup>(1)</sup> Al 基、<sup>(2)</sup> Cu 基あるいは <sup>(3)</sup> Ni 基 の分散型合金についてかなり多くの研究が行なわれてきた。しかし価格も低廉で製作も割合容易と予想され、しかも融点が高く、したがって高温まで使用を可能視される鉄基分散型合金についての研究は少なく、その特性はほとんど判明していない。また分散型合金の強化機構についても多くの不明な点が残されていた。

本実験はこの鉄合金がどの程度の機械的性質を示すかを、まず測定して他の耐熱合金のそれと比較検討を行ない、さらにこの機械的性質を理由づけ、これらの結果をもとにして、もっと高温強度の大きい合金を得るための指針を得、最後にそれにもとづく応用例として実用合金を作成することを目的として行なわれたもので、本論文はこれらについての実験結果をとりまとめたものである。

## 第Ⅱ章 試料の作成

本実験の主供試料である  $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}-\text{MgO}$  および  $\text{Fe}-\text{SiO}_2$  分散型合金は粉末機械的混合法と粉末内部酸化法によって得た鉄と酸化物の混合粉を高温押出しあるいは高温圧縮することによって作成された。

## 第Ⅲ章 分散粒子の熱的安定性

以上の方法によって作成された合金の分散粒子が高温加熱に対して何度まで安定であるかを調べたのが第Ⅲ章である。その結果この合金においても他の分散型合金たとえば  $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(4)</sup>、 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(5)</sup>、合金などと同様高温加熱によって分散相の粗大化が認められ、その程度は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  のうち後者ほど粗大化しやすく、粗大化の原因は高温加熱による酸化物の地相への固溶、拡散、粗大粒子としての再析出によると暗示された。組織の安定な温度はいずれの合金も  $1100^\circ\text{C}$  までであった。したがってこれらの合金を高温押出しあるいは高温圧縮によって成形する時の温度をあまり高温にすることは微分散合金を得る目的からはずれることになり好ましくないことが判明した。

## 第Ⅳ章 分散型鉄合金の機械的性質

次にこれらの合金の機械的性質であるが、これは試験温度に対する変化と粒子間距離に対する変化にわけられる。まず温度に対する変化について述べる。ここでは降伏応力、抗張力、伸び、絞り、硬度、衝撃値および高温クリープ、疲労強度などを測定した。その結果、降伏応力(0.1%歪耐力)、抗張力、硬度は分散粒子によって各温度で大きく強化されており、特に  $\text{Fe}-\text{SiO}_2$  合金は室温で  $100\text{ Kg/mm}^2$  以上の抗張力を示した。降伏応力は最高応力を示した  $\text{Fe}-18\text{vol.}\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3$  合金が室温で  $55\text{Kg/mm}^2$ 、 $900^\circ\text{C}$  で約  $10\text{Kg/mm}^2$  とかなり高応力を示したが、分散型合金の市販材で従来の耐熱合金の最高使用温度を大巾に上昇させた TD-Nickel<sup>(6)</sup> ( $\text{Ni-ThO}_2$  合金) には  $700^\circ\text{C}$  以上で劣った。伸びは大体において高温ほど減少する傾向にあり、また衝撃値は温度が上昇するにつれて一度減少し、その後増加する傾向にあるが、それらの値は実用に耐えないほど、低くないことがわかった。また降伏応力、抗張力、衝撃値などの機械的諸性質の温度依存性は  $\text{Fe-SiO}_2$  合金が最も大きく、 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  合金、 $\text{Fe-MgO}$  合金はほぼ同程度であった。高温材料は温度に対して機械的性質が大きく変化しないことが望ましいから、この意味では  $\text{SiO}_2$  を分散相とする合金は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  合金より望ましくないことになるが、室温附近では、この  $\text{Fe-SiO}_2$  合金は抗張力、降伏応力、硬度が大きく、すぐれていた。

#### 分散型鉄合金の対数ク

リーブ応力と対数2%歪時間の関係は図1に示したように18-8 不銹鋼あるいはA級超耐熱材料 Timken などより勾配がゆるやかで応力依存性が大きく、この勾配の関係から800℃において200時間以上では Timken より高応力になった。また Fe に比較してそのクリーブ速度はきわめて小さいことも明らか

である。

以上の結果、この分散

型鉄合金の衝撃値、伸びは実用に耐えないほど低くないが、降伏応力が市販の TD-Nickel に高温で劣ることがわかり、今後の改良が必要であることが知られた。

次に粒子間平均自由距離  $\lambda$  と機械的性質の関係であるが、 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe-MgO}$  合金の降伏応力  $\sigma_y$  は  $1/\lambda$  と直線関係にあり、その実験式は  $\sigma_y (\text{Kg/mm}^2) = 13.3 + \frac{15.7}{\lambda (\mu)}$  が得られた。 $\text{Fe-SiO}_2$  合金はこの関係式より若干高応力であった。この式は Orowan の理論式<sup>(7)</sup> と類

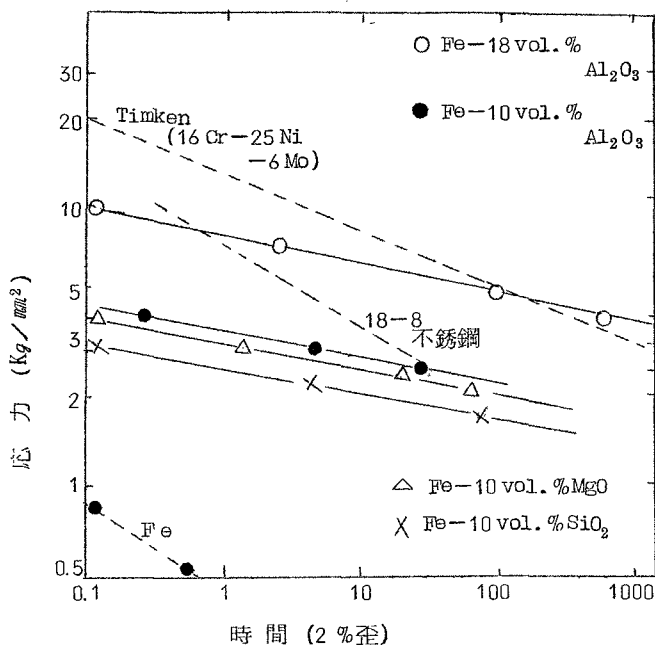


図1. 分散型鉄合金、鉄および市販耐熱合金のクリーブ応力と試片が2%歪むに要する時間の関係

似しているがOrowanの理論式より与えられる直線の勾配と相当大きな差があり、分散粒子のまわりに応力場を考えないOrowanのモデルがそのまま適用できないと考えられた。この点については後ほど記述する。硬度(V.H.N)は $\log \lambda$ と直線すなわちGensamerの関係<sup>(8)</sup>を満足し、衝撃値(シャルピー衝撃吸収エネルギー)はいずれの $\lambda$ に対してもFe-SiO<sub>2</sub>合金がFe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe-MgO合金より低く、またいずれの合金も $\lambda = 2 \sim 3 \mu$ で最大値を示した。

## 第 V 章 機械的性質についての考察実験

以上は合金の機械的性質についての記述であるが、第V章ではそれを理由づけるために実験と考察を行なった。

その結果、この合金の高温強度を次のように説明した。すでに述べたようにこの合金の降伏応力の説明には分散粒子のまわりに応力場を考えないOrowanのモデルが完全にあてはまらない。またLéauté、Ansellの理論<sup>(9)</sup>も不適當である。したがって強度を説明するためには従来考えられていなかった何らかの因子を見出す必要があるが、本研究ではこれを分散型合金の特徴の1つである分散粒子と地相の熱膨張係数の大きな差によって高温からの冷却時に生じた粒子のまわりの内部応力と考えた。この応力の存在を回折X線の拡がり、熱膨張係数および比重(合金地相の膨張収縮を分散粒子が妨害するので合金の熱膨張係数が変化し体積にも変化を生ずる)の測定から裏づけ、この応力が $10^{-3} \cdot G$ ( $G$ :地相の剛性率)程度のかかなり高い値を示すことを知った。さらに材料力学的計算結果と比較検討した。その結果分散型合金は粒子と地相の界面を最高とし、粒子の中心から距離の3乗に逆比例して減少する応力場の連続体であると認識する必要がある、この応力場は高温においてはじめて解放されるもので低温においては厳密な意味でこの合金には完全な焼鈍状態が存在しないと結論した。

分散型合金の降伏応力はこの応力場と転位の干渉、すなわち粒子間を湾曲して通過する転位のせん断応力とそれに相対する応力場のせん断応力を比較することによって転位論的に求めることが出来、それを次のように導いた。

粒子間平均自由距離(粒子の界面から界面まで)を $\lambda$ 、平均粒子半径を $d$ 、地相の剛性率を $G$ 、転位のバーガスベクトルを $b$ 、地相金属の降伏応力を $\sigma_0$ 、両相の熱膨張係数の差を $\Delta \alpha$ とすれば合金の降伏応力 $\sigma_y$ は

$$\sigma_y \div \frac{G \cdot b}{\lambda + 2d - 2x} + \sigma_0$$

と与えられ、応力場内への転位の進入距離  $x$  は

$$\frac{b}{\lambda + 2d - 2x} = \frac{55d^3 \cdot \Delta t \cdot \Delta \alpha \cdot \sin \left( 2 \tan^{-1} \frac{d}{\sqrt{2} \cdot x} \right)}{\left( x^2 + \frac{d^2}{2} \right)^{\frac{3}{2}}}$$

から与えられる。ここで  $\Delta t$  は合金を冷却する際、応力が発生しはじめる温度を  $T_A$ 、降伏応力の測定温度を  $T$  とすれば、 $\Delta t = T_A - T$  である。

この式からの分散型合金の計算降伏応力は図2に見るように実測値および文献からのTD-Nickel ( $\text{Ni-ThO}_2$ )<sup>(10)</sup> の値などと各温度でよく一致し、また粒子間平均自由距離  $\lambda$  に対する降伏応力の変化も図3に示したようによく説明し得た。

上式を定性的に述べると次のようになる。

分散型合金の降伏応力はOrwanの理論で与えられる降伏応力の上に前述の分散粒子のまわりの応力場による降伏応力の増加が加算されたもので、地相に近い熱膨張係数を持つ物質を分散相とし、しかも1ヶの粒子の直径を小さく(500Å以下)した合金の降伏応力はOrwanの理論値に近くなり、その温度依存性は地相の剛性率の温度変化に近くなる。一方熱膨張係数の小さい、たとえば $\text{SiO}_2$ を分散相とし、しかもその $\text{SiO}_2$ 粒子径の大きな分散型合金では内部応力が大きく、低温における強さは大となるが温度依存性も大きくなる。

次に加工材の焼鈍軟化特性の測定、電子顕微鏡による転位の観察から分散型合金中の転位の高温での安定性を求めた。すなわちこの合金を冷間加工し、さらに高温で焼鈍した時の機械的性質の変化を測定した結果、Feがその再結晶温度(550～600°C)で急速に軟化するのに対し、分散型鉄合金では高温まで軟化が少なく、冷間加工の影響が高温までなかなか除去されないことがわかった。X線的に求めた合金の地相の歪もこの機械的性

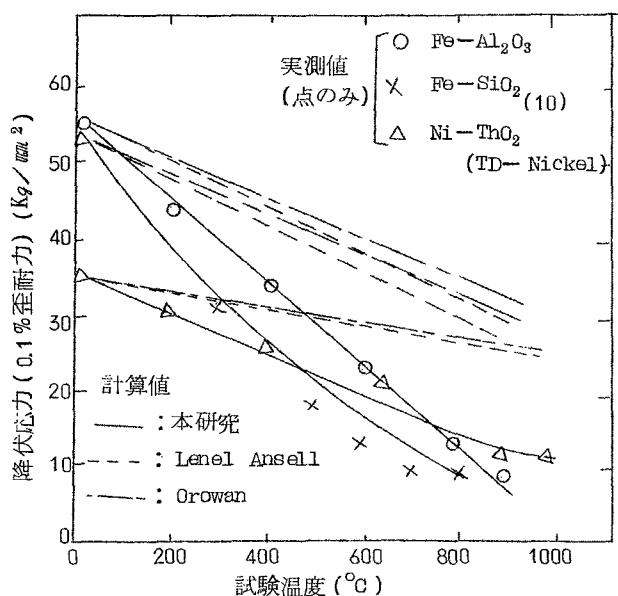


図2. 各種分散型合金の降伏応力の温度変化についての実測値と計算値の比較

質の変化と対応していた。

この歪は加工によって合金地相内に増殖された転位によるものと考えられるが、転位密度の電子顕微鏡観察の結果、加工によって増殖された転位は高温焼鈍によっても消滅しにくく、しかも広い温度範囲にわたって少しずつ減少することが認められた。この原因は分散粒子間にはられた短い転位が高温まで安定なためと考えられた。また地相の自己拡散を放射性同位元素を追跡子とする切削法によって測定した結果、分散型合金中の自己拡散は純金属のみのそれに比較して多少早くなっており、決して遅くはないことが認められ

た。したがって加工歪の解放温度が純金属のそれより高温へ移行するのは地相の拡散速度が遅いためではなく、転位の高温における安定性に原因すると考えた。

これらの実験結果から、この分散型合金のクリープ速度の遅いというすでに述べた現象は、地相の拡散速度が遅いためではなく、定常クリープ現象を支配する加工と回復という2つの現象のうち、転位の安定性に関連する回復が遅れているためであろうと考察した。

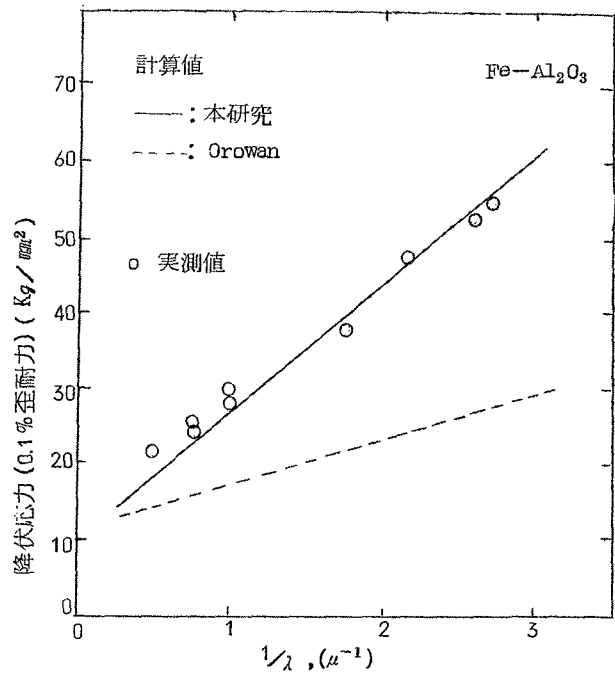


図3. Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分散型合金における粒子間平均自由距離と降伏応力についての実測値と計算値の比較

## 第VI章 Fe-Cr-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分散型合金の機械的性質

次にこの理論的考察をもとにして高温強度を高めた合金を得るため、FeにCr、Niを添加して得た高温剛性率の高いオーステナイトを地相とするFe-25% Cr-28% Ni-10Vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金を作成した。この合金の降伏応力は900℃で15Kg/mm<sup>2</sup>を示し、現在実用分散型合

金として最も高温強度の大きいTD-Nickelの $12 \text{ Kg/mm}^2$ より高く、かなりすぐれた合金であることがわかった。またクリープ破断強度もきわめてすぐれていることが判明した。

さらに今後の分散型合金の開発に関する若干の指針を与えた。

最後に本研究を行うにあたり終始懇切に御指導御鞭撻下さいました指導教官今井勇之進教授に深く感謝いたします。また考察に際して御討論下さいました幸田成康教授、須藤一教授の御好意に深く感謝いたします。

さらに第V章の内容について討論検討をして下さいました金属材料研究所の塑性関係研究室の皆様、さらにまた試料作成に御便宜をはかって下さった八幡製鉄光製鉄所高温押出工場に感謝いたします。

- (1) R.Irmann, A.von Zeerleder, F.Rohner: Schweizer Archiv  
f. Angew. Wissenschaft u. Technik. (1950)
- (2) A.Gatti: Trans. AIME, 218(1960), 437
- (3) W.S.Cremens, N.J.Grant: American Soc. for Testing  
Materials, Preprint No.83(1958)
- (4) N.Komatsu, N.J.Grant: Trans. AIME, 224(1962), 705
- (5) A.Gatti: Powder Met., No.11(1962), 77
- (6) F.J.Anders, G.B.Alexander, W.S.Wartel: Metal Progr.,  
82(1962), 88
- (7) E.Orowan: Symposium on Internal Stresses in Metals and  
Alloys (1948), 451
- (8) M.Gensamer, E.B.Pearsall, W.S.Pellini, J.R.Low: Trans,  
ASM, 30(1942), 983
- (9) G.S.Ansell, F.V.Lenel: Acta Met., 8(1960), 612
- (10) J.E.White, R.D.Carnahan: Trans. AIME, 230(1964), 1298



## 審 査 結 果 の 要 旨

実用されている析出硬化型耐熱合金の分散粒子は高温で粗大化しやすく、これが現用合金の耐熱限界を規定している。この限界を打破する目的で、熱的に安定な酸化物を微細分散相とするAl基、Cu基、Ni基などの分散型合金が研究され、とくにNi基分散型合金は、優れた高温用材料として強い注目を浴びている。しかし融点が高く、したがって高温までの使用を可能視され、価格も低廉で製作も割合に容易と予想される鉄基分散型合金についての研究は少なく、よい機械的性質を示したという例は公表されていない。また、分散型合金の強化機構についても多くの不明な点が残されていた。本論文は主として酸化物分散型鉄合金の常温および高温における機械性を研究し、さらにその強化機構を考察したもので、全篇7章よりなる。

第1章は序論である。第2章は、本研究の主試料Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe-MgOおよびFe-SiO<sub>2</sub>分散型合金の作製法について述べている。

第3章では、本合金中の酸化物粒子は1,100℃までは安定な分散状態を保つことを明らかにしている。

第4章では、分散型鉄合金の900℃までの機械的諸性質を測定し、これら鉄基分散型合金でもNi基分散型合金などと同様に靱性をあまり低下させずに著しく強度を高め得ることを示した。

第5章では、分散強化型合金が特有の機械的性質を示す理由を解明のための実験と考察を行なっている。すなわち、これら分散型合金では高温よりの冷却時に地相と分散相の熱膨張係数の差により大きな内部応力が発生することをX線による歪の測定、熱膨張係数の差により大きな内部応力が発生することをX線による歪の測定、熱膨張係数、比重の測定などから裏付けた。そしてこの内部応力場と転位の干渉を考慮して導出した理論式より各種分散型合金の降伏応力を計算し、この理論値が実測値と極めてよく一致することを見出している。この点はまことに独創的であり、工学的な意義も大であって、本論文の重要な部分を占めている。また拡散測定、加工材の焼鈍軟化特性、電子顕微鏡観察などによって分散型合金中の転位の高温での安定性を明らかにし、分散型合金が高いクリープ強度を示す理由を考察している。

第6章ではこの理論に立脚した応用の1例として、Fe-Cr-Ni合金を地相とする分散型合金を作成し、その降伏応力がこれまで公表されている分散強化型耐熱合金中もっとも優れているNi-ThO<sub>2</sub>分散型合金(TD-Nickel)よりも優れており、またクリープ破断強度も優秀な値を示すことを見出して、今後の分散型合金の開発に重要な指針を供している。

第7章は総括である。

以上、要するに本論文は分散型鉄合金の機械的性質を求め、この合金で得られる高い高温機械的強度、特に降伏応力を理論的に説明し、その考察にもとづいて高温強度の高い分散型合金を作成したもので、学問上また工業上分散型合金の今後の開発に寄与するところ少なくない。

よって本論文は、工学博士の学位論文として合格と認める。